

文章编号: 1006 - 0464 (2005) 01 - 0054 - 05

热化学气相沉积法制备定向碳纳米管薄膜

刘长虹^{1,3}, 程国安^{2,3}, 艾云龙¹

(1. 南昌航空工业学院 材料科学与工程系, 江西 南昌 330034;

2. 北京师范大学 低能核物理研究所, 北京 100875; 3. 南昌大学 材料科学与工程系, 江西 南昌 330047)

摘要: 采用热化学气相沉积法 (CVD), 以乙炔为碳源, 在单晶硅上制备了定向碳纳米管薄膜。通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察了碳管薄膜及衬底表面形貌。结果表明, 以多孔硅为衬底生长的碳纳米管管径均匀且离散分布, 定向性良好。生长前氨对催化剂膜的预处理具有刻蚀作用, 可显著提高碳管的生长密度, 从而获得碳纳米管阵列膜。

关键词: 碳纳米管薄膜; 热 CVD; 定向; 氨预处理

中图分类号: O643. 13⁺ 1 **文献标识码:** A

自从 1991 年日本 Iijima 教授^[1]首先在高分辨电子显微镜下发现碳纳米管 (CNTs) 以来, 这种准一维纳米新型碳材料由于其优异的力学、电学、储氢等性质而显示出重要的理论与实际应用价值。目前已能用多种方法^[2-5]制备碳纳米管, 并应用于工程材料的增强、一维量子导线、新一代平板显示材料、储氢材料及催化剂载体等方面。但是自由生长的碳纳米管杂乱无章, 形态各异, 或积聚成束, 或互相缠绕, 严重制约了其研究和实际应用。因此探索碳纳米管的取向、离散生长技术, 制备各种有序阵列结构是当前的研究热点之一^[6-16]。在硅基上生长的碳纳米管阵列, 由于它具有较低的发射阈值电压和较高的发射电流, 可以直接作为场发射阴极, 制造平板显示器及纳米电子器件^[7-19]。因此硅基上碳纳米管的定向生长对实现其应用有着十分重要的意义。本文即采用热化学气相沉积 (CVD) 法, 在单晶硅上生长出定向碳纳米管薄膜, 并对不同条件下的生长形貌进行了分析。

1 方法

实验原材料为 N 型 <111> 单晶硅抛光片 (电阻率 4 - 4.8 $\Omega \cdot \text{cm}$), 使用前经过超声波清洗。多孔硅是用适当浓度的氢氟酸通过阳极氧化方法形成的, 反应在自制的装置上进行的 (如图 1)。以硅片为阳极, 阴极由铂材料制成, 电解液为 HF - H₂O (体积比 1: 1) 溶液。阳极氧化电流密度 10 mA/cm², 时间 3 min。

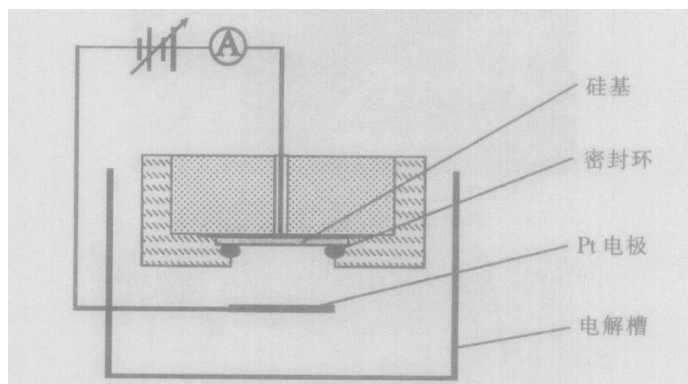


图 1 阳极氧化装置示意图

首先采用磁过滤离子束沉积技术, 在处理后的基底上沉积一层铁膜作为生长碳纳米管的催化剂, 其厚度小于 10 nm。将衬底放在石英舟上, 推入管状电炉中的石英管 (长 2 m, 外径 70 mm) 恒温区内, 密封后在通 N₂ 气氛下升温。先将炉温稳定在 600 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 使铁膜在 H₂ 气氛下还原半小时以消除铁膜置于空气环境中被氧化所带来的影响。然后继续升温至 700 $^{\circ}\text{C}$, 通入 NH₃ (100 mL/min) 对铁膜进行预处理 10 min。保持炉温 700 $^{\circ}\text{C}$, 通入流量比为 75/400 (mL/min) 的 C₂H₂ 和 H₂ 气开始生长, 时间 20 min。生长结束后在 N₂ 气氛下冷至 500 $^{\circ}\text{C}$ 以下取样。

借助于日立 S - 3500N 型扫描电子显微镜 (SEM) 对碳管及衬底表面形貌进行了观察。

2 结果及分析

在使用过的众多衬底中, 我们发现多孔硅是生

收稿日期: 2003 - 07 - 23
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10275005)
作者简介: 刘长虹 (1978 -), 女, 助教。

长取向碳纳米管的理想衬底,而在未经任何处理的单晶硅上直接生长只能得到卷曲而短且粗细不均的碳管(如图 2)。图 3 是阳极氧化后表面形成的多孔硅形貌。可见,此时表面产生疏松多孔状结构。这种多孔洞结构的衬底十分有利于碳管的生长。

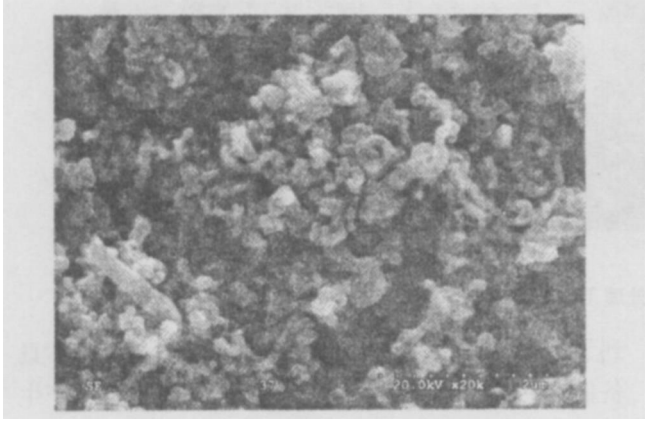


图 2 未经任何处理的单晶硅上生长的碳纳米管的 SEM 照片

理 10 min。为了看清碳管内部结构,用镊子把薄膜表面轻轻划开,形成一条裂纹。图 4a 是整体斜视图,可见碳管的顶端平坦,高度基本一致。图 4b 是 a 中局部区域放大图。观察发现,尽管有少量碳管在生长过程中发生轻微弯曲或缠绕,但大多数基本沿着垂直衬底的方向向上生长。碳管呈离散分布,管径在 50 nm 左右,高度约 20 μm ,粗细和长度都很均匀。

为了研究氨预处理对碳纳米管生长的影响,在沉积 2 nm 厚铁膜的多孔硅衬底上进行了生长对比实验。图 5 是在有氨气预处理和无氨气预处理时(其它工艺完全相同)生长碳管的表面形貌。由图 5a 可见,未经氨气刻蚀的样品有许多纳米团聚物,碳管短且呈卷曲状;图 5b 是经氨气刻蚀后在相同生长条件下生长得到的碳纳米管,视域中是用镊子刮下的一小束碳纳米管。可见碳管相对较直,基本呈取向生长,碳管管径较均一。对比可以看出,氨气刻蚀条件下有利于获得结晶化程度更高、管更细更直的碳纳米管。没有氨刻蚀,只有弯曲的或非定向的碳纳米管生成,并且非晶碳很容易沉积并填充碳纳米管的间隙。

碳纳米管的生长形态与衬底表面形貌有极大关系。为了了解氨刻蚀衬底后表面催化层的形貌及其作用,在氨气刻蚀 10 min 后将样品取出观察。需要指出的是,虽然氨处理和生长碳管是先后两个过程,但由于实验中温度调节较慢,两者温度选择一致,即在同一温度不同时段分别进行氨处理和碳管生长。图 6a 显示出高温刻蚀后表面呈颗粒状,比较致密且分布均匀。相比之下,未经氨气刻蚀,其它条件完全相同的衬底表面铁薄膜颗粒粗大,大小不一,而且很多区域都还连接在一起(图 6b)。而未经过升温的

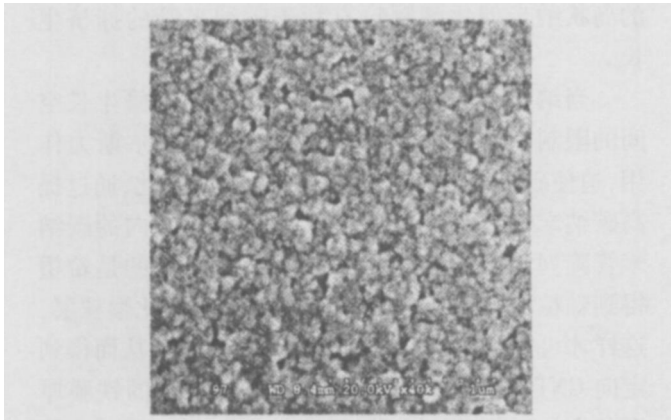
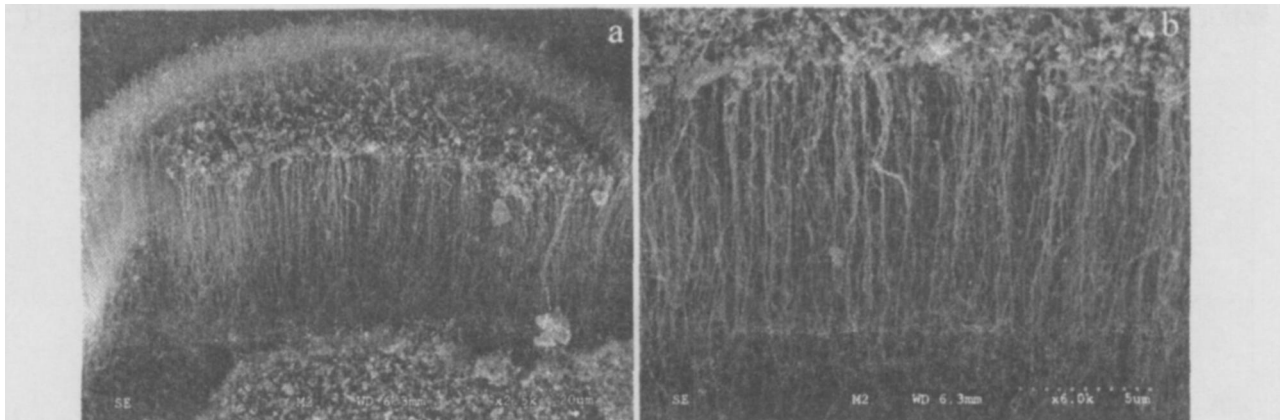


图 3 阳极氧化后硅衬底表面形貌

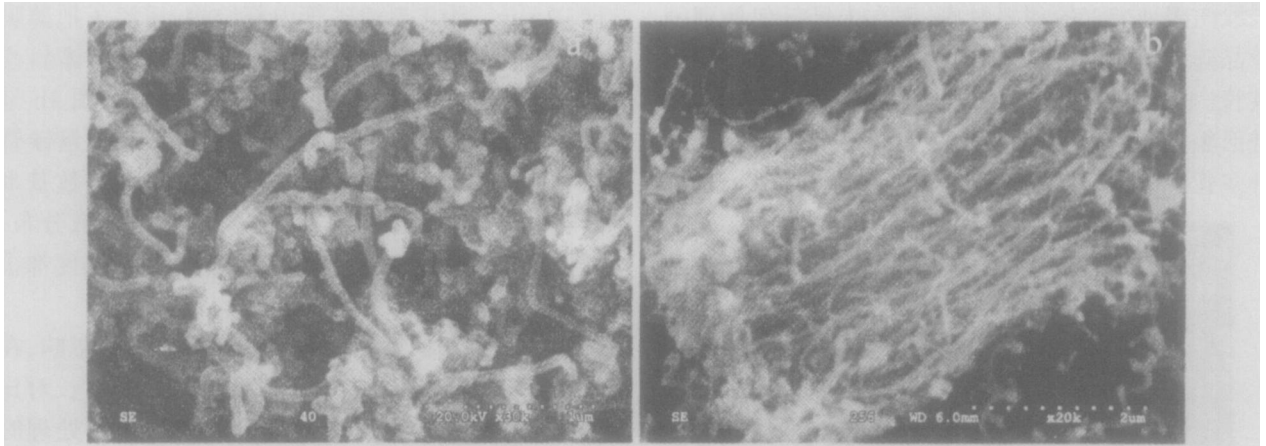
图 4 是在上述多孔硅衬底上制备的定向碳纳米管薄膜的 SEM 照片,其铁膜厚约 10 nm,且经氨预处理



(a) 低倍 ($\times 2.5 \text{ k}$)

(b) a 局部放大 ($\times 6 \text{ k}$)

图 4 多孔硅衬底上生长的定向碳纳米管薄膜 SEM 照片



(a) 无氨气预处理 (b) 有氨气预处理

图 5 铁膜在无氨预处理和有氨预处理下碳纳米管生长的 SEM 照片

铁膜表面平整,呈连续的膜状(图 6c)。由此表明,在一定温度下氨气对铁膜表面具有明显的刻蚀作用,可以使铁膜分离细化,从而获得分散均匀、活性更高的纳米铁催化剂颗粒,这将有利于制备出均匀管径且离散分布的碳纳米管阵列。

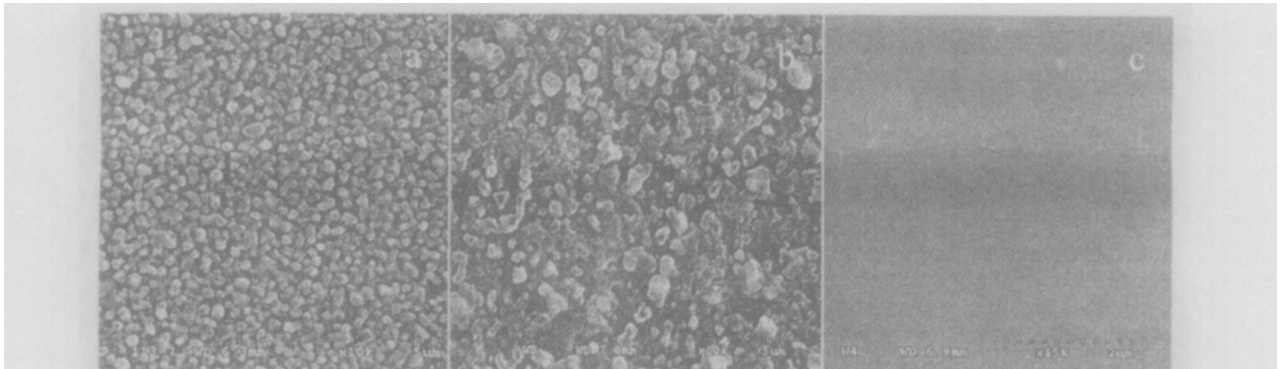
3 讨 论

关于碳纳米管定向生长已有不少研究,通常都采用 CVD 法获得,并且需要等离子体辅助或使用特殊基底。本文采用热 CVD 法,利用多孔硅这种特殊衬底,获得了定向碳纳米管薄膜,并强调了氨对催化剂膜刻蚀的重要性。

由于多孔硅衬底具有丰富的比表面积,碳原子在催化剂层中的溶解和扩散更为迅速,使得碳纳米管更易生长。且它可使碳原子向催化剂均匀扩散,保证碳纳米管在各个点的生长速率大致相同。通常铁薄膜与硅衬底在 500 的温度下就会发生 Fe 和 Si 原子的热扩散,形成铁硅化合物,影响催化剂铁颗粒的催化活性。因此,其表面生成的氧化硅层起

到了隔离的作用,防止了因原子互扩散而形成不具备催化活性的铁硅化合物。阳极氧化在硅表面产生的疏松多孔层,可使沉积的铁膜在氨气刻蚀后沿着其表面的起伏而分离成均匀的岛状结构,均匀分离的岛状纳米催化剂颗粒有利于碳纳米管的拥挤生长。

当纳米碳管生长密度加大时,由于碳管生长空间的限制和相邻纳米管自身间的范德瓦尔斯力作用,迫使碳管仅沿垂直基底方向生长。因此,通过提高碳纳米管的生长密度,可以形成高度定向的碳纳米管阵列。在生长前用氨进行预处理,目的是希望得到颗粒均匀细小、离散分布而致密的催化颗粒层,这样才可能生长密度高、速率一致的碳管,从而得到定向 CNT 薄膜。当然这还需要选择合适的铁膜厚度和生长工艺,以控制好衬底的催化剂颗粒分布状态。目前关于氨气在碳纳米管取向生长中的关键作用,工作已有一些报道^[6, 12-15]。而对于 NH₃ 预处理的作用,说法不一。Ren^[6]认为是一刻蚀减薄过程,而 Choi^[12]认为碳管阵列生长与 NH₃ 刻蚀无关,只



(a) 700 刻蚀 (b) 高温处理未刻蚀 (c) 未经过高温处理

图 6 铁膜刻蚀与未刻蚀对比的 SEM 照片

需在生长中保持一定数量的 NH_3 , 防止非晶碳覆盖在碳管表面。总之, NH_3 对 CNTs 生长确实起了作用, 没有它难以生成定向 CNT 薄膜。

4 结 论

采用热 CVD 法, 以乙炔为碳源, 700 °C 下在硅基上制备了离散分布, 管径、长度均匀的定向碳纳米管薄膜。多孔硅是生长取向碳纳米管的理想衬底, 这归因于其疏松多孔结构。而在未经任何处理的单晶硅上直接生长只能得到卷曲而短且粗细不均的碳管。生长前氨对催化剂膜的预处理对碳纳米管定向生长起着关键作用, 它能将催化剂膜刻蚀成分散均匀、活性更高的纳米铁催化剂颗粒, 从而大大提高碳管生长密度, 制备出良好定向的碳纳米管阵列膜。没有氨刻蚀, 只有弯曲的或非定向的碳纳米管生成, 难以获得定向 CNTs 薄膜。

参考文献:

- [1] Iijima S Helical Microtubules of Graphitic Carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56
- [2] Ebbesen T W, Ajayan P M. Large - Scale Synthesis of Carbon Nanotubes [J]. Nature, 1992, 358: 220
- [3] 常保和, 谢思深, 李文治, 等. 用电弧放电法大面积地制备离散的碳纳米管 [J]. 中国科学 (A 辑), 1998, 28 (2): 151.
- [4] Bethune D S Catalytic Growth of Single Walled Nanotubes [J]. Nature, 1993, 363: 605.
- [5] Andreas Thess, Roland Lee, Pavel Nikolaev, et al Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes [J]. Science, 1996 (273): 483.
- [6] Ren Z F, Huang Z P, Xu J W, et al Synthesis of Large Array of Well - Aligned Carbon Nanotubes on Glass [J]. Science, 1998, 282: 1 105.
- [7] Wang H, Huan C, Dong P, et al, Controlled Synthesis of Aligned Carbon Nanotube Arrays on Catalyst Patterned Silicon Substrates by Plasma - Enhanced Chemical Vapor Deposition [J]. Applied Surface Science, 2001 (181): 248
- [8] 陈新, 胡征, 王喜章, 等. 微波等离子体辅助化学气相沉积法低温合成定向碳纳米管阵列 [J]. 高等学校化学学报, 2001 (22): 731.
- [9] 谢思深, 潘正伟, 超长定向碳纳米管阵列的制备 [J]. 物理, 1999, 28 (1): 1.
- [10] Fan S S, Michael G Chapline, Nathan R Franklin, et al Self - Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties [J]. Science, 1999, 283: 512
- [11] 徐东升, 郭国霖, 桂琳琳, 等. 以多孔硅为模板制备取向碳纳米管 [J]. 中国科学 (B 辑), 2000, 30 (4): 289.
- [12] Choi K S, Cho Y S, Hong S Y, et al Effects of Ammonia on the Alignment of Carbon Nanotubes in Metal - Assisted Thermal Chemical Vapor Deposition [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21: 2 095.
- [13] Lee C J, Huh Y, Lee J Y, et al Temperature Effect on the Growth of Carbon Nanotubes Using Thermal Chemical Vapor Deposition [J]. Chem Phys Lett, 2001, 343: 33.
- [14] Lee C J, Park J, Yoo J E, et al Low Temperature Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotubes by Thermal Chemical Vapor Deposition [J]. Chem Phys Lett, 2001, 338: 113.
- [15] Jung M J, Eun K Y, Baik Y J, et al Effect of NH_3 Environmental Gas on the Growth of Aligned Carbon Nanotube in Catalytically Pyrolyzing C_2H_2 [J]. Thin Solid Films, 2001, 398 - 399: 150.
- [16] 王成伟, 李梦柯, 潘善林, 等. 用多孔氧化铝模板制备高度取向碳纳米管阵列膜的研究 [J]. 科学通报, 2000, 45 (5): 493.
- [17] Yoshikazu Nakayama, Seiji Akita Field - Emission Device With Carbon Nanotubes for a Flat Panel Display [J]. Synthetic Metals, 2001 (117): 207.
- [18] Yu J, Zhang Q, Ahn J, et al Field Emission from Patterned Carbon Nanotube Emitters Produced by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition [J]. Diam Relat Mater, 2001 (10): 2 157.
- [19] Kim J M, Choi W B, Lee N S, et al Field Emission from Carbon Nanotubes for Displays [J]. Diam Relat Mater, 2000 (9): 1 184.

PREPARATION OF ALIGNED CARBON NANOTUBES FILMS BY THERMAL CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

LU Chang-hong^{1,3}, CHENG Guo-an^{2,3}, AI Yun-long¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 330034, China;

2. Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal Beijing 100875, China;

3. Department of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: Carbon nanotubes films grown on single - crystal silicon by thermal chemical vapor deposition using acetylene gas as carbon source were prepared. The morphology of carbon nanotubes films and surface of substrates were examined by scanning electron microscope (SEM). The results show that carbon nanotubes grown on porous silicon substrate are well aligned with uniform diameter and dispersed distribution. Ammonia pretreatment to catalyst films is an etching process that increases the growth density of carbon nanotubes, and hence carbon nanotubes array films can be obtained.

Key words: CNTs films; thermal CVD; align; ammonia pretreatment

(上接第 53页)

DISTRIBUTIONS OF TRACE RARE EARTH LANTHANUM AND YTTRIUM IN PURE COPPER AND THEIR EFFECTS ON ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND HARDNESS

LU Guoming¹, ZHANG Meng¹, FU Shao-Yun²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330047, China;

2. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The distributions of two rare earth elements namely lanthanum and yttrium in copper and their effects on the electrical conductivity and hardness have been studied. The results show that the REs are able to refine the structure of pure copper and the mechanisms have been discussed. The addition of 0.05wt% REs for both lanthanum and yttrium leads to the maximum electrical conductivity. Moreover, the variance in the electrical conductivity of copper with the content of REs under different annealing temperatures is studied. Yttrium shows greater improvement in the electrical conductivity than lanthanum does. The addition of REs increases the microhardness of casting pure copper. Analyses by X-ray diffraction and energy spectrum show that REs are distributed on grain matrix in the form of RE compound after annealing, some RE agglomerates are observed at grain boundaries.

Key words: copper; lanthanum; yttrium; electrical conductivity; hardness